

CORROSION RESISTANT COPPER ALLOY PIPE

Patent number: JP61231131
Publication date: 1986-10-15
Inventor: UMIBE SHOJI; MINAMOTO KENKI; INAGAKI
SADAYASU
Applicant: KOBE STEEL LTD
Classification:
- International: C22C9/02
- european:
Application number: JP19850072918 19850405
Priority number(s): JP19850072918 19850405

Report a data error here

Abstract of JP61231131

PURPOSE:To improve the resistance to cavitation erosion as well as to pitting corrosion and generation of Cu ions by **CONSTITUTION:**The composition of a Cu alloy is composed of, by weight, $\geq 0.1\%$ in total of 0.01-1.5% Al and 0.03-2.5% Sn as.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-231131

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月15日

C 22 C 9/02

6411-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 耐食性銅合金管

⑯ 特 願 昭60-72918

⑰ 出 願 昭60(1985)4月5日

⑱ 発 明 者 海 部 昌 治 下関市府松小田中町19-16
 ⑲ 発 明 者 源 堅 樹 北九州市門司区中二十町12-27
 ⑳ 発 明 者 稲 垣 定 保 下関市長府町紺健虎1420番地
 ㉑ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性銅合金管

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の元素を必須成分として含む他、

Al: 0.01~1.5% (重量%; 以下同じ)

Sn: 0.03~2.5%

但し (Al + Sn) ≥ 0.1%

Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,
 Caからなる群から選択される1種又は2種以上
 を下記条件を満足する様に含有し、且つ酸素含有
 量が100 ppm 以下に規制され、残部がCu及び不
 可避不純物からなる銅合金を管状に成形してなる
 ことを特徴とする耐食性銅合金管。

Zn: 0.1~10%

Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,

Caの内1種又は2種以上: 夫々0.005~

1.0%で合計2%以下。

(2) 下記の元素を必須成分として含む他、

Al: 0.01~1.5%

Sn: 0.03~2.5%

但し (Al + Sn) ≥ 0.1%

Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,
 Caからなる群から選択される1種又は2種以上
 を下記条件を満足する様に含有し、且つ酸素含有
 量が100 ppm 以下に規制され、残部がCu及び不
 可避不純物からなる銅合金管の内面に、厚さ10
 ~100,000 Åのシリケート被膜を形成してなるこ
 とを特徴とする耐食性銅合金管。

Zn: 0.1~10%

Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,

Caの内1種又は2種以上: 夫々0.005~

1.0%で合計2.0%以下。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、給水・給湯用配管材等として優れた
 耐食性(殊に耐孔食性および耐濃食性)と耐Cu
 イオン溶出性を備えた銅合金管に関するものであ
 る。

[従来の技術]

給水・給湯用等の配管材料としては耐食性及び加工性の優れた脱酸銅が汎用されている。しかしながら脱酸銅にしても十分に要求特性を満たしているとは言えず、水質によっては徐々にCuイオンが溶出し青水発生の問題を生ずることがある。即ち配管からのCuイオン溶出量が多くなって上水の水質基準値(Cu: 1.0 ppb)を超えると、Cuイオンにより洗濯物等が青く着色するといった問題が生じてくる。但し使用期間が経過するにつれて表面に酸化皮膜が形成されCuイオンの溶出が無くなることが知られている。しかしながら給水・給湯用管の内面にその様な酸化銅皮膜が形成されるまでには1~2年といった長期間を要し、その間のCuイオンの溶出の問題は回避できない。一方、また別の条件では局部的に腐食によって孔があく現象即ち孔食現象が現われることがあり、この場合は、短期間のうちに管壁が貫通されて水漏れ事故を招来する。殊に孔食は残留塩素濃度の高い飲水の温水中において発生し易く解決が急がれている。

っておけばよいのであるが、Cu₂Oは前述の様に短期間でCuOに変換してしまう。従って銅表面に形成される酸化銅皮膜の構成々分をCu₂O > CuOの状態と安定に維持させる方策が要望される。この点上記先願発明では、合金元素としてAl: 0.01~1.5%及びSn: 0.03~2.5% [但し(AI + Sn) ≥ 0.1%] を含有させることによりかなりの達成度でCu₂O皮膜を安定化し、耐孔食性を改善している。但しAl及びSnの添加だけでは耐孔食性が完全といえないので、更に銅合金中に含まれる酸素量を100 ppb以下に規制し、これにより高レベルの耐孔食性を得ることに成功している。またCuイオンの溶出をより完全に防止する為に上記構成に加えて銅合金管の内面に10~100,000 Åの厚さでシリケート皮膜を形成する方法も提案している。尚シリケート皮膜の厚さが10 Å未満の場合にはCuイオンの溶出を1 ppb以下に抑えることができず、一方100,000 Åを超えると皮膜が厚くなり過ぎる為に管にたわみ等の外力が作用したときに皮膜に亀裂乃至剝離

本発明者等はこうした状況のもとでCuイオンの溶出及び孔食を確実に阻止する技術について検討し、先に特許出願を行なった(特開昭59-258303号)。

即ちこの先願発明は、合金元素として適量のAl及びSnを含有させることによって耐孔食性を改善し、また銅合金管の内面にシリケート皮膜を形成することによって耐Cuイオン溶出性を高めたものである。

即ち水中、殊に温水中で銅管の内面に最初に形成される酸化皮膜はCu₂Oであり、このCu₂O皮膜が内面に万遍なく形成されている限りCuイオンの溶出及び孔食は生じ難い。しかし酸化剤(残留塩素)濃度の高い温水中においては、Cu₂Oは短期間のうちにCuOにまで酸化され該酸化皮膜の大部分はCuOに変換してしまう。

CuO皮膜は自然電位が高くて孔食発生電位を容易に越えるので孔食発生に至る。従って孔食を無くす為には銅管の内面を常にCu₂O皮膜で被

が生じ易くなるところから、シリケート皮膜の厚さは10 Å以上100,000 Å以下が好ましいとしている。ところが本発明者等がその後更に研究を進めるうち、前記先願発明に係る銅合金管においては、管内に流体を高流速で流すと、脱酸銅の場合と同様に濃食と呼ばれる一種のエロージョン現象が発生するという新たな問題を残していることが明らかになってきた。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明はこうした事情に着目してなされたものであって耐孔食性および耐Cuイオン発生性が改善されるだけでなく、耐濃食性にも優れた耐食性銅合金管を提供しようとするものである。

【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成した本発明は、下記の元素を必須成分として含む他、

Al: 0.01~1.5%

Sn: 0.03~2.5%

但し(AI + Sn) ≥ 0.1%

Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,

Caからなる群から選択される1種又は2種以上を下記条件を満足する様に含有し、且つ酸素含有量が100 ppm以下に規制され、残部がCu及び不純物からなる銅合金を管状に成形してなるところに第1発明の要旨があり、さらに上記に加えて、銅合金管の内面に厚さ10~100,000 Åのシリケート皮膜を形成してなるところに第2発明の要旨が存在する。

Zn: 0.1~10%

Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si,

Caの内1種又は2種以上: 夫々0.005~

1.0%で合計2%以下。

[作用]

Al及びSnを含有させる理由は前述の通りであり、これによって銅合金管内面のCu₂O皮膜を安定化させることができ、耐孔食性および耐Cuイオン溶出性を相当に改善することができる。

また酸素含有量を100 ppm以下に規定することにより前述した如く高レベルの耐孔食性を得るこ

Si, Caを挙げることができ、これらから選択される1種又は2種以上の元素を夫々0.005~1.0%含有させることによって耐腐食性を改善することができる。但しこれらの元素が夫々単独で1.0%を超え、或は合計で2.0%を超えると、材料の加工性が著しく阻害される。尚一般に銅合金の機械的性質は脱酸素銅と略同等であり、加工し易いという利点がある反面機械的強度がやや不足する為、より高い機械的強度が求められる用途に適用する場合は脱酸素銅と同様厚肉とする必要がある。この点上述のFe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, Caの各成分を上記規定量配合すると、機械的性質を飛躍的に向上させるという効果を併せて享受することができる。

上記の構成要件を充足する銅合金管は前述の様な作用を有しており、従来の耐食性銅合金管に比べて卓越した耐孔食性並びに耐腐食性を発揮する。しかしながら使用開始初期の酸化銅皮膜（以下特記しない限りCu₂O>Cu₂Oの酸化銅皮膜を意味する）形成が不完全である時期において

とができる。尚本発明を実施するに当たっては、酸素含有量を100 ppm以下に規制することを目的として溶製段階でP, Mg, B等の脱酸剤を使用することが多いが、これら脱酸剤の一部は不純物として合金中に歩留り、加工性を阻害する恐れがある。従って材料の加工性を考慮するとこれら脱酸剤の添加は多くても0.5%、好ましくは0.1%以下に抑えることが望ましい。

次に本発明においては、Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, Caからなる群から選択される1種または2種以上を適正量添加する必要がある。即ちZnは、銅合金管内に液体を高流速で流した際に発生する潰食現象を抑制する作用があり、こうしたZnの作用は銅合金中に0.1~10%含有させることによって有効に発揮される。しかして添加量が0.1%未満では耐腐食性改善効果が十分に発揮されず、一方添加量が10%を超えると当該合金管の応力腐食割れ感受性が高くなる。またZnと同様の耐腐食性改善効果を有する元素としてFe, Ni, Co, Mn, Cr,

は、若干量のCuイオンが溶出することは否めない。そこで使用開始期からCuイオンの溶出を実用上問題にならない程度まで軽減する為には、前述の如く上記銅合金管の内面に適当な厚さのシリケート皮膜を形成しておくのがよい。

シリケート皮膜を形成させる化合物の具体例としてはリチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、アミンシリケート、エチルシリケート、コロイダルシリカ等が挙げられるが、本発明で特にシリケート系を選択した理由は次の通りである。

- ①ろう付け時等の加熱によって皮膜が劣化することがなく、且つ有害ガスを生じない。
- ②使用中に皮膜が剝離する場合、極めて微細（100 μm以下）な破片となって溶出していくので管やバルブ等を閉塞する恐れがなく、且つ人体に全く無害である。
- ③シリケート皮膜は親水性で且つ多孔質である為、粘膜膜の下部（即ち銅合金素材の表面）では酸化銅皮膜が徐々に成長していく。しか

もシリケート皮膜自体は水に可溶性であり、人体に無害な SiO_2 となって徐々に水中に溶出していくが、シリケート皮膜による表面皮膜効果が失われた時点（シリケート皮膜が溶出してしまった時点）ではすでに耐食性の酸化銅皮膜の形成が完了している為、使用の初期から Cu イオンの溶出を実用上問題にならない程度に軽減することができる。

そして上記の様なシリケート皮膜の効果を有効に発揮させ、殊に使用開始期における Cu イオンの溶出量を 1ppm 未満に抑える為には、膜厚を $10\sim100,000\text{Å}$ としなければならない。その理由は前述の通りである。尚シリケート皮膜の形成法は特に限定されないが、最も一般的なのは製管工程で銅合金管内部に付着した潤滑油を脱脂剤により除去した後、前記シリケート系化合物の単独若しくは2種以上を水に希釈して管内面に塗布し、加熱炉或は熱風乾燥炉等で $100\sim200^\circ\text{C}$ に数分乃至数十分加熱し脱水する方法である。

ところで通常の脱酸銅管の場合、上記の様な方

法でシリケート皮膜を形成しても該皮膜を強固に密着させることができず、3か月程度の通水で皮膜の約5割が剥離して表面保護効果が有効に発揮されない。しかしながら前述の如く適量の Al を添加した銅合金管を使用するとシリケート皮膜の密着性は飛躍的に向上し、シリケート皮膜の表面保護効果が最大限有効に発揮される。この理由は、銅合金中の Al とシリケート皮膜中の Si が接合界面で共有結合を起こす為と考えられる。即ち本明細書に開示する第2の発明（内面にシリケート皮膜を形成した耐食性銅合金管）において管素材中に配合される Al は、前述の如く Sn との共存による酸化銅皮膜組成の安定化（ $\text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO}$ ）に加えて、シリケート皮膜の密着性向上という重要な機能を発揮するものである。

【実施例】

実施例1

第1表に示す化学成分の合金を高周波溶解炉を用いて溶製し、得られた5Kgの鋳塊を熱間圧延によって厚さ8mmの板材とした。この板材を 500°C

$\times 30$ 分の焼鈍に付した後冷間圧延することにより、厚さ0.8mmの銅合金板を得た。

これらの試料について、回転円板式覆食促進試験により耐覆食性を、又覆食試験により耐孔食性を夫々調べた。結果を第2表に示す。尚試験条件は第3表に示す通りとした。

（以下 余



第 1 表 (1)

合金No.		化 学 成 分 (%)														餘素 (ppm)
		Cu	Al	Sn	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Si	Ca	P	Mg	B	
例	1	残	0.10	0.10	0.3								0.015			24
	2	"	0.11	0.09	1.2								0.019			26
	3	"	0.10	0.09	3.4								0.016			22
	4	"	0.10	0.10	5.2								0.020			39
	5	"	0.11	0.11	8.7								0.022			28
	6	"	0.10	0.09		0.15							0.018			25
	7	"	0.10	0.10			0.12						0.018			30
	8	"	0.11	0.09				0.02						0.005		32
	9	"	0.10	0.09					0.32							26
	10	"	0.11	0.09						0.15					0.005	35
	11	"	0.09	0.10							0.05					24
	12	"	0.09	0.10								0.05	0.020			28
	13	"	0.10	0.09		0.14	0.15						0.022			30
	14	"	0.10	0.09		0.15			0.15							26
	15	"	0.11	0.10			0.40	0.002		0.15				0.005		32
	16	"	0.10	0.10			0.15				0.05					30
	17	"	0.10	0.10		0.14				0.10			0.018			28

第 1 表 (2)

合金No.		化 学 成 分 (%)														餘素 (ppm)
		Cu	Al	Sn	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Si	Ca	P	Mg	B	
例	18	残	0.11	0.09	4.8	0.13							0.018			30
	19	"	0.10	0.09	5.2		0.10						0.017			25
	20	"	0.10	0.10	4.8			0.02						0.005		32
	21	"	0.11	0.09	4.7				0.30							24
	22	"	0.09	0.09	5.0					0.15					0.005	29
	23	"	0.09	0.10	4.8						0.08					28
	24	"	0.11	0.10	5.1							0.05	0.015			30
	25	"	0.10	0.10	5.0	0.15	0.14						0.016			28
	26	"	0.09	0.09	5.2	0.18			0.20							33
	27	"	0.10	0.09	4.9		0.35	0.02		0.10				0.005		36
	28	"	0.10	0.10	4.8		0.10				0.04					25
	29	"	0.10	0.10									0.020			30
比較例	30	"	0.11	0.09	0.02								0.018			27
	31	"	0.11	0.09		0.002							0.021			32
	32	"	0.10	0.09			0.002						0.018			35
	33	"											0.022			28

第 2 表 (1)

合金 No.		孔食発生状況	浸食試験 腐食減量 (mg/cm ²)	機 械 的 性 質	
				引張強さ (Kg/mm ²)	耐力 (Kg/mm ²)
実 施 例	1	○	4.5	43.0	41.5
	2	○	4.1	43.4	41.8
	3	○	3.8	44.2	43.0
	4	○	3.4	43.8	42.1
	5	○	3.0	45.8	44.3
	6	○	3.2	48.8	47.8
	7	○	3.0	48.5	48.8
	8	○	3.3	47.8	47.0
	9	○	3.5	48.0	47.5
	10	○	2.8	48.8	48.8
	11	○	3.0	48.0	47.3
	12	○	3.2	47.7	48.8
	13	○	3.0	48.0	48.0
	14	○	2.9	48.2	47.0
	15	○	2.7	47.4	48.8
	16	○	3.1	47.0	46.2
	17	○	3.0	48.7	48.1

第 2 表 (2)

合金 No.		孔食発生状況	浸食試験 腐食減量 (mg/cm ²)	機 械 的 性 質	
				引張強さ (Kg/mm ²)	耐力 (Kg/mm ²)
実 施 例	18	○	2.9	48.8	48.7
	19	○	2.7	48.7	48.0
	20	○	3.0	50.3	48.5
	21	○	2.8	48.0	48.3
	22	○	2.4	48.5	47.8
	23	○	2.5	48.1	48.7
	24	○	2.9	47.7	48.8
	25	○	2.3	48.0	47.8
	26	○	2.7	48.8	47.0
	27	○	2.8	50.2	48.8
	28	○	2.8	48.4	47.1
比 較 例	29	○	5.3	43.5	42.8
	30	○	5.0	43.8	42.5
	31	○	5.0	43.0	42.2
	32	○	5.4	43.2	42.5
	33	×	5.8	42.5	41.5

第 3 表

特 性		耐 濃 食 性	耐 孔 食 性
試 験 方 法		回転円板試験	浸 漬 試 験
水 質	HCO ₃ ⁻ ppm	30	30
	SO ₄ ²⁻ ppm	200	50
	Cl ⁻ ppm	500	10
	ClO ⁻ ppm	—	1 ~ 3
	pH	6.8	7.0
水 温 ℃		40	80
相対流速 (m/sec)		7 ~ 8	0.1
試 験 期 間		30 日	120 日
評 価 基 準		腐食減量による	孔食発生数 5ヶ/dm ² 未満 ○ 5 ~ 20ヶ/dm ² △ 20ヶ/dm ² 以上 ×

デル給湯水を使用して流速 2 m/sec で通水実験を行ない、通水開始からのCuイオン溶出量の変化を求めた。但しCuイオン溶出量は所定の測定期に各供試管内にモデル給湯水を充填して24時間放置し、この間に該給湯水中に溶出したCuイオンを定量することによって求めた。

(以下 余 白)

第1表に示す様に、No. 1 ~ 5は耐濃食性向上成分としてZnを適正量添加した実施例であり、優れた耐孔食性を有するばかりでなく、耐濃食性についても優れた値を示している。No. 6 ~ 17は耐濃食性向上成分としてFe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, Caのいずれか1種又は2種以上を適正量添加した実施例であり、耐孔食性および耐濃食性共に優れた値が得られた。No. 18 ~ 28は耐濃食性向上成分としてFe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, Caのいずれか1種又は2種以上並びにZnを適正量添加した実施例で、耐孔食性が優れると共に、前記実施例より一層優れた耐濃食性を示している。またNo. 6 ~ 28についてはFe, Ni, Co, Mn, Cr, Si, Caを適正量添加したことの副次効果として機能的性質が顕著に改善されている。

実施例 2

第4表に示す化学成分の銅合金を用いて22.2mm φ×0.81mm²×1000mm²の供試管を製造し、実施例1の耐孔食性試験に用いたものと同じ水質のモ

第 4 表

管符号	化 学 成 分	シリケート皮膜 (A)
A	0.10%Al+0.10%Sn+5.2 %Zn +0.020 %P	3000
B	同 上	な し
C	0.11%Al+0.09%Sn+4.9 %Zn +0.13%Fe+0.016 %P	3000
D	同 上	な し
E	0.022 %P	3000
F	同 上	な し

結果は第1図に示す通りであり、合金成分が適正である管の内面に適当な厚さのシリケート皮膜を形成したもの(符号:A, C)では、通水開始からCuイオンの溶出量を極めて低レベルに抑えることができた。しかしシリケート皮膜を形成しなかったもの(符号:B, D, F)については、合金成分の如何を問わず通水初期には高いレベルのCuイオンが溶出した。またシリケート皮膜を形成した場合でも、合金成分が適正でないもの(符号:E)ではシリケート皮膜の密着性が低く皮膜の寿命が短いので、Cuイオンの溶出抑制効果が不十分であった。

[発明の効果]

本発明は以上の様に構成されており、適正量のAl及びSnを含有させると共に酸素量を制限することによって卓越した耐孔食性を得ることができる。またZn, Fe, Co, Mn, Cr, Si, Caよりなる群から選択される成分を適正量含有させることによって優れた耐腐食性を得ることができる。特にFe, Co, Mn, Cr,

Si, Caのいずれかを選択した場合には、耐腐食性改善効果に加えて機械的性質を大幅に改善することができ、高い機械的性質が要求される用途においても管を薄肉化することができる。しかも銅合金管の内面にシリケート皮膜を形成することにより通水初期におけるCuイオンの溶出量を大幅に低減することができ、青水発生等の水質劣化を確実に防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は通水期間とCuイオン溶出量の関係を示すグラフである。

出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木 久



第1図

